10-2-3 応用例

[1] 調和振動子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

変分関数としては $\underline{\psi(x) = A e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}}$ とする

(α は変分パラメータ)

• E の計算：

$$E = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2x^2}dx}$$

ここで

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^2 - (\alpha^2 x)^2\right)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$$

$$\therefore \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}\right]dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} - \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^4\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^6}} = \frac{\hbar^2}{4m}\sqrt{\pi\alpha^2}$$

よって

$$E = \sqrt{\frac{\alpha^2}{\pi}}\left[\frac{\hbar^2}{4m}\sqrt{\pi\alpha^2} + \frac{1}{4}m\omega^2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^6}}\right] = \frac{\hbar^2}{4m}\alpha^2 + \frac{1}{4}m\omega^2\frac{1}{\alpha^2}$$

$$\geq 2\sqrt{\frac{\hbar^2}{4m}\alpha^2\,\frac{1}{4}m\omega^2\,\frac{1}{\alpha^2}} = \frac{1}{2}\hbar\omega \;/\!/$$

最小値は $E = \frac{\hbar\omega}{2}$ で正しい答と一致している。

No.

Date

[2] 水素原子（基底状態, 1s）

- ハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

1s-状態は $l=0$ より

$$\underline{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{r}}$$

- 試行関数として $\psi(r) = Ne^{-\alpha r}$ を仮定する

（α は変分パラメータ）

$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

ここで $\langle\psi|\psi\rangle = N^2\int_0^\infty 4\pi e^{-2\alpha r} r^2 dr = \frac{8\pi N^2}{(2\alpha)^3}$ //

また

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = 4\pi N^2\int_0^\infty e^{-\alpha r}\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{Ze^2}{r}\right)e^{-\alpha r}\right]r^2 dr$$

$$= 4\pi N^2\left[\frac{\hbar^2\alpha}{2m}\left(\frac{1}{2\alpha^2} - \frac{1}{4\alpha^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\alpha^2}\right]$$

$$= 4\pi N^2\left[\frac{\hbar^2}{8m\alpha} - \frac{Ze^2}{4\alpha^2}\right]$$

これより $E = \dfrac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \dfrac{\hbar^2\alpha^2}{2m} - Ze^2\alpha$

$$\therefore\ E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha - \frac{mZe^2}{\hbar^2}\right)^2 - \frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2}$$ となる。

最小値は $E_0 = -\dfrac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2}$ $\left(\alpha = \dfrac{mZe^2}{\hbar^2}\right)$

これは正しい答と一致している。

[コメント] 試行関数を $\psi(r) = Ne^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2}$ ととると

$$\begin{cases} \langle\psi|\psi\rangle = \dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha^6}}\cdot 4\pi N^2 \\ \langle\psi|H|\psi\rangle = 4\pi N^2\left[\dfrac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\left(\dfrac{3}{4}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha^6}} - \dfrac{3\alpha^2}{8}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha^{10}}}\right) - \dfrac{Ze^2}{2\alpha^2}\right] \end{cases}$$

となる。よって

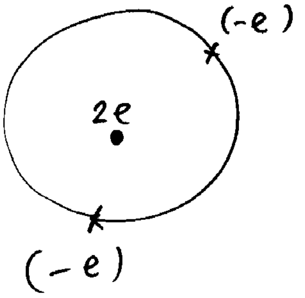
$$E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{3\hbar^2\alpha^2}{4m} - \frac{Ze^2}{\sqrt{\pi}}\alpha$$

$$= \frac{3\hbar^2}{4m}\left(\alpha - \frac{4mZe^2}{3\hbar^2\sqrt{\pi}}\right)^2 - \frac{4m(Ze^2)^2}{3\pi\hbar^2}$$

よって最小値 $E_0 = -\dfrac{4}{3\pi}\cdot\dfrac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2}$ となる

$\dfrac{4}{3\pi} = 0.42 < 0.5$ だから厳密解より上。

[He-原子]



2個の電子が 1s 軌道にいる

$\Downarrow$

スピンで反対称になっている

(ここではスピンは考えない)

• He-原子のハミルトニアン (1s-状態)　　(Z=2)

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}$$

$$\begin{cases} H_1 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r_1^2}\dfrac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\dfrac{\partial}{\partial r_1}\right) - \dfrac{Ze^2}{r_1} \\ H_2 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r_2^2}\dfrac{\partial}{\partial r_2}\left(r_2^2\dfrac{\partial}{\partial r_2}\right) - \dfrac{Ze^2}{r_2} \\ H_{12} = \dfrac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \text{(電子間の斥力)} \end{cases}$$

• 試行関数として

$$\boxed{\begin{array}{l} \Psi_{He}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(r_1)\,\phi(r_2) \\ \text{但し} \quad \phi(r) = N e^{-\alpha r} \end{array}}$$

をとる

(αは変分パラメータ)

No.

Date

エネルギー E は

$$E = \frac{\langle \Psi_{He} | H | \Psi_{He} \rangle}{\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle}$$

ここで • $\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle = N^4 \int e^{-2\alpha(r_1 + r_2)} d^3r_1 d^3r_2$

$$= \underline{N^4 (4\pi)^2 \cdot \left[\frac{2}{(2\alpha)^3} \right]^2}$$

• $$\frac{\langle \Psi_{He} | H_1 + H_2 | \Psi_{He} \rangle}{\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle} = 2\left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} - Ze^2 \alpha \right)$$

↑ (水素原子の時の2倍)

• $\langle \Psi_{He} | H_{12} | \Psi_{He} \rangle$ の計算 :

$$I \equiv \langle \phi(r_1) \phi(r_2) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi(r_1) \phi(r_2) \rangle$$

$$= e^2 N^4 \int e^{-2\alpha r_1 - 2\alpha r_2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

ここで $\underline{d^3r_1 d^3r_2 = (2\pi)(4\pi) \sin\theta_1 d\theta_1 \; r_1^2 dr_1 \, r_2^2 dr_2}$

この時 $$\int \frac{\sin\theta_1 d\theta_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int_{-1}^{1} \frac{dt}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 t}}$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2} \left[r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| \right]$$

よって $I = N^4 e^2 8\pi^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 \left\{ \int_0^{r_1} (r_1+r_2-|r_1-r_2|) r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 \right.$

$$\left. + \int_{r_1}^\infty (r_1+r_2-|r_1-r_2|) r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 \right\}$$

$\therefore I = N^4 e^2 8\pi^2 \cdot \frac{5}{2^6} \cdot \frac{1}{\alpha^5}$ 【かなり計算はめんどう】

これより

$$\frac{\langle \Phi_{He} | H_{12} | \Phi_{He} \rangle}{\langle \Phi_{He} | \Phi_{He} \rangle} = \frac{N^4 8\pi^2 e^2 \frac{5}{2^6} \frac{1}{\alpha^5}}{N^4 (4\pi)^2 \left[\frac{2}{(2\alpha)^3}\right]^2}$$

$$= \frac{5}{8} \alpha e^2$$

よって

$$\boxed{E = 2\left(\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} - Ze^2\alpha\right) + \frac{5}{8}\alpha e^2} \quad (Z=2)$$

となる

Z=2より

$$E = \frac{\hbar^2}{m}\left(\alpha - \frac{27}{16}\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^2 - \left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2}$$

これより最小値は $E_0 = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2} = -2.848 \frac{me^4}{\hbar^2}$

$$= \underline{-77.5 \text{ [eV]}}$$

$$\begin{cases} \text{摂動論} & E^{(1)} = -74.8 \text{ [eV]} \\ \text{実験値} & E_{exp} = -78.9 \text{ [eV]} \end{cases}$$ であるから

変分計算は実験値にかなり近い!!